

Phosphin

Grundlagen - Analytik - Bewertung

Phosphin = Biozid

= nicht-landwirtschaftliches Pestizid

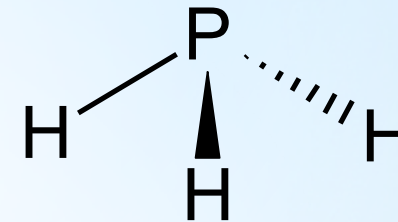
Unterscheidung:

Pestizide: Anwendung während der Erzeugung in der Landwirtschaft → oft systemisch wirkend, aber auch äußerlich (z.B. Dithiocarbamate)

Biozide: Anwendung im Lagerschutz und während der Verarbeitung → immer von außen („Begasung“)

Phosphin ★ Grundlagen ★ Analytik ★ Bewertung ★

Phosphin =
Phosphorwasserstoff
(Phosphan)



Eigenschaften:

- Gas
- Sehr giftig (akut)
- Knoblauchartiger Geruch,
Geruchsschwelle bei ca. 2 ppm



Phosphin ★ Grundlagen ★ Analytik ★ Bewertung ★

Anwendung:

Als **Salze**: Aluminiumphosphid (AlP) und
Magnesiumphosphid (Mg₃P₂)

mit Luftfeuchtigkeit (= Wasser) erfolgt Freisetzung von Phosphin:



Als **Gas**: direkte Verwendung von **PH₃** ↑

Phosphin ★ Grundlagen ★ Analytik ★ Bewertung ★

Vorteile / Nachteile

	Salze (AIP, MgP)	Gas (PH ₃)
Vorteile	Einfache Anwendung als Pulver	Wirkt direkt und unmittelbar
	Längere Einwirkdauer, da langsame Freisetzung	Nach Belüftung so gut wie keine Rückstände
Nachteile	Unkontrollierbare Freisetzung (je nach Umgebungsbedingungen)	Anwendung technisch schwieriger (nur Fachfirmen)
	Rückstände auch nach Belüftung (gebunden an Al(OH) ₃ -Staub)	teuer

Analytik

Früher: Oxidation von PH_3 zu Phosphat $(\text{H}_3)\text{PO}_4$
Bestimmung photometrisch oder durch
Ionenchromatographie (HPLC)

Problem: hohe Blindwerte, da Phosphate überall (auch im Labor)
vorhanden sind

→ Berichtsgrenze sehr hoch, ca. 10 – 100 ppb ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

Phosphin ★ Grundlagen ★ Analytik ★ Bewertung ★

„Neue“, verbesserte Analytik

Warum überhaupt ?

- Sichere Bestimmung ohne Störung durch Phosphate
- Sicherstellung Arbeitsschutz (Container-Begasung)
- Lebensmittelsicherheit und Verbraucherschutz (keine Rückstände auf Lebensmitteln, giftig!)
- Analytischer Ehrgeiz und eigene Legitimation
- ...

Phosphin ★ **Grundlagen** ★ **Analytik** ★ **Bewertung** ★

Analytik

Headspace-Gaschromatographie



- 2003 durch *Daniel Andrey*, Labor der Urkantone, Schweiz, entwickelt → erste Veröffentlichungen
- 2012 durch CVUA-Stuttgart übernommen und im Rahmen eines Projektes erstmalig angewendet

Phosphin ★ Grundlagen ★ Analytik ★ Bewertung ★

Headspace-Gaschromatographie

- Anreicherung von Phosphin im **Dampfraum** über der Probe, keine Störung durch die Probe selbst
- dadurch sehr hohe Empfindlichkeit bis ca. **0,1 ppb** ($\mu\text{g}/\text{kg}$) möglich
- Geringer Arbeitsaufwand
- Schnelle Analytik



Phosphin ★ Grundlagen ★ Analytik ★ Bewertung ★

Phosphin-Monitoring CVUA-Stuttgart (Sept. 2012)

Ergebnisse **Bio**-Proben

Reis:	0,35 ppb	(HG: 100 ppb)
Hülsenfrüchte:	0,29 ppb	(HG: 50 ppb)
Hülsenfrüchte:	0,12 ppb	(HG: 50 ppb)
Getreide:	1,1 ppb	(HG: 100 ppb)



Ergebnisse **konventionelle** Proben

Getreide, Hülsenfrüchte, Gewürze:
0,1 bis 1,5 ppb



Phosphin ★ Grundlagen ★ Analytik ★ Bewertung ★

Phosphin-Monitoring CVUA-Stuttgart (Sept. 2012)

Getreide, Hülsenfrüchte, Ölsaaten, Gewürze:

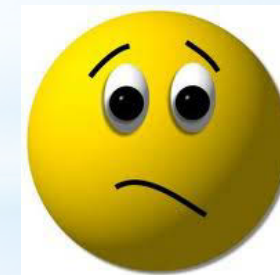
- *Konv. Lebensmittel: 31 % positive Proben (21 von 68 Proben)*
- *Bio-Lebensmittel: 12 % positive Proben (4 von 33 Proben)*

aber:

*keine Unterschiede in den gemessenen Konzentrationen
bei konventionellen und Bio-Proben*

Schlußfolgerung CVUA:

- *Nicht zulässige Anwendung oder*
- *Vermischung mit konventioneller Ware*



Phosphin ★ Grundlagen ★ Analytik ★ Bewertung ★

Fibl-Bericht 2010 „PH₃-Rückstände in Bio-Getreide“

„Getreidestaub in Siloanlagen ist hochgradig mit PH₃ kontaminiert“



- ➔ PH₃ belasteter Staub an Innenwänden und Decken der Silozellen
- ➔ Wirkung von Reinigungsmaßnahmen hält nur begrenzte Zeit an
- ➔ Problem: gemischt-arbeitende Betriebe (bio/konv.) mit gleichen Annahmegossen, Förderanlagen etc.

Phosphin ★ Grundlagen ★ Analytik ★ Bewertung ★

Daniel **Andrey** et al, 2013 (zur Veröffentlichung eingereicht):
„Origin of Phosphine Residues in Organic Foodstuffs“

1. Unerlaubte Anwendung von

a) Salzen (Pulver)

→ hohe Rückstände, größer 10 ppb



b) PH₃-Gas

→ sehr geringe Rückstände,
um ca. 1 ppb



Phosphin ★ Grundlagen ★ Analytik ★ Bewertung ★

Daniel **Andrey** et al, 2013 (zur Veröffentlichung eingereicht):
„Origin of Phosphine Residues in Organic Foodstuffs“

2. Kontamination durch Staub

a) belasteter Abrieb (z.B. Getreidestaub von begaster Ware)



b) Staub von Phosphid-Pulver-Anwendungen



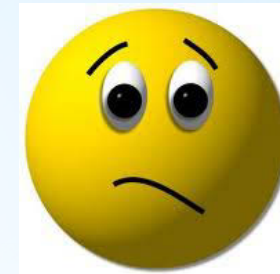
Phosphin ★ Grundlagen ★ Analytik ★ Bewertung ★

FAZIT: Hauptursache für Phosphin in Bio-Produkten
Kontamination durch Staub

Die Schlußfolgerung der CVUA:

- *Nicht zulässige Anwendung oder*
- *Vermischung mit konventioneller Ware*

ist zu kurz gegriffen und so nicht haltbar!



Stellungnahme BNN an CVUA vom 02. Mai 2013:

“... ein reiner Messwert nicht geeignet ist, über den Bio-Status von Ware zu urteilen. Vielmehr muss eine Einzelfallbetrachtung durchgeführt werden ...

Phosphin ★ Grundlagen ★ Analytik ★ Bewertung ★

Lösung:

Vermeidung von Kontaminationen durch Staub / Pulver

- durch strikte räumliche Trennung
- durch Verarbeitung in reinen Bio-Betrieben



- kein (unerlaubter) Einsatz von gasförmigem Phosphin



Phosphin ★ Grundlagen ★ Analytik ★ Bewertung ★

Phosphin

Grundlagen - Analytik - Bewertung

